



ESPAÑA

19	ES	11	463126	10	A1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			11 OCT. 1977		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 26 46 143.8		13 de octubre de 1.976		República Federal Alemana

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07D // A01N		

54	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES ARILICOS DE ACIDOS - 4,5-DICLORO-IMIDAZOL-1-CARBOXILICOS.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)
	Klaus Sasse, Gunther Beck, Ludwig Eue. y Robert R. Schmidt.

73	TITULAR (ES)

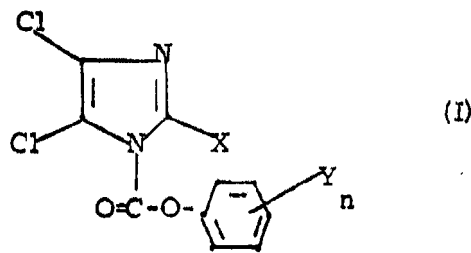
74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos ésteres arílicos de ácidos 4,5-dicloro-imidazol-1-carboxílicos, útiles como agentes protectores de plantas.

5 Ya se ha dado a conocer que determinados ésteres arílicos del ácido 2-trifluometil-benzoimidazol-1-carboxílico tienen propiedades acaricidas (compárense con Nature 215, 275 (1967)). Por ejemplo, el éster fenílico del ácido 5,6-dicloro-2-trifluometil-benzoimidazol-1-carboxílico puede ser empleado para combatir 10 ácaros. Sin embargo, ese compuesto, debido a diversos defectos, no pudo llegar a tener importancia en la práctica.

Además se ha dado a conocer que determinados derivados de ácido benzoimidazol-2-carboxílico, 15 muestran propiedades herbicidas (compárense con la solicitud de patente holandesa No. 7.004.376). Así, el nitrilo del ácido benzoimidazol-2-carboxílico puede ser aplicado para la lucha contra las malezas. La eficacia de ese compuesto en bajas cantidades de aplicación, sin embargo 20 no siempre es satisfactoria.

Constituyen el objeto de la presente invención nuevos ésteres de ácidos 4,5-dicloroimidazol-1-carboxílicos de fórmula



en la cual

X representa trifluorometilo, ciano, así como los grupos -C(=O)-OR^1 ó

5 $\text{-C(=O)-N(R}^2\text{)(R}^3\text{)}$, en cuyas fórmulas representan,

R^1 , un resto alifático saturado o no saturado, que puede estar substituído una o varias veces con halógeno, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono o alquilmércapto con 1 a 6 átomos de carbono,

10 R^2 , hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alqueni-
lo con hasta 8 átomos de carbono o el grupo formilo;

15 R^3 , alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alqueni-
lo o alquini-
lo, cada uno con hasta 8 átomos de carbono, pudiendo cada uno de estos restos alquilo, alqueni-
lo y alquini-
lo estar substituído una o varias veces con alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, alquilmércapto con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, furilo, tienilo, eventualmente substituído con halógeno; alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, trifluorometilo y/o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, además, cicloalquilo con 5 a 7 átomos de carbono en el anillo eventualmente substituído con alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, o fenilo eventualmen-

te substituido con halógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, alquilmercapto con 1 a 4 átomos de carbono y/o trifluorometilo, y además,

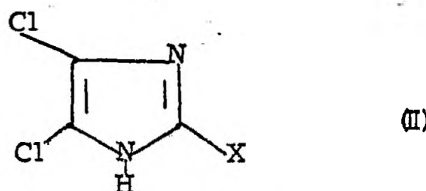
5 R² y R³ conjuntamente con el átomo de nitrógeno adyacente pueden formar un anillo heterocíclico de 5 a 7 miembros eventualmente substituído, en el cual 1 a 3 miembros del anillo pueden ser oxígeno, azufre o nitrógeno, e

10 Y representa halógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, trifluorometilo, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, alquilmercapto con 1 a 6 átomos de carbono, nitro, ciano o el grupo -C(=O)-OR^4 , en el cual

R⁴ representa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, y

n representa un número entero de 0 a 5.

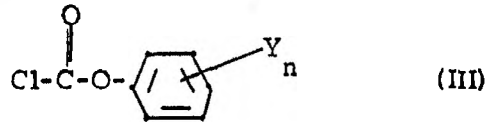
15 Además fué encontrado que se obtienen los ésteres arílicos de ácidos 4,5-dicloro-imidazol-1-carboxílicos de fórmula (I), haciendo reaccionar derivados del ácido 4,5-dicloro-imidazol -2-carboxílico de fórmula



en la cual

20 X tiene el significado arriba indicado,

con ésteres arílicos del ácido clorofórmico de fórmula



en la cual

Y y n tienen los significados arriba indicados eventualmente en presencia de una agente ligador de ácidos así como eventualmente en presencia de un diluyente, pudiendo aplicarse los compuestos de fórmula (II) también en forma de sus sales alcalinas, alcalinotérreas o de aminas,

Constituye el objeto de la presente invención, además, el empleo de los compuestos de fórmula (I) según el invento, como agentes protectores de plantas, particularmente herbicidas, como agentes reguladores del crecimiento de las plantas, como insecticidas y como acaricidas.

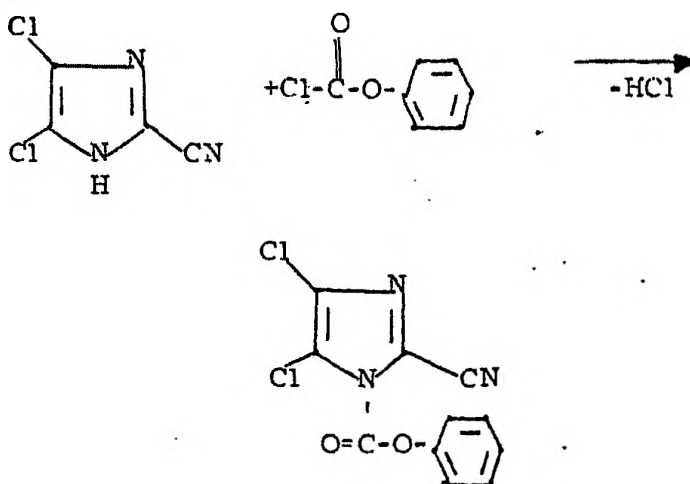
Sorprendentemente, los ésteres arílicos de ácidos 4,5-dicloro-imidazol-1-carboxílicos de fórmula (I) según la invención muestran una eficacia herbicida considerablemente mejor que el nitrilo del ácido benzoimidazol-2-carboxílico conocido del estado de la técnica, que es la sustancia activa más próxima con igual tipo de actividad.

Además, los compuestos de acuerdo con la invención se prestan muy bien como agentes reguladores del crecimiento de las plantas, así como para la lucha contra insectos y ácaros. Por consiguiente, las sustancias según el invento representan un valioso enriquecimiento de la técnica.

Si se emplean como sustancia de par-

tida el nitrilo del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico y el éster fenílico del ácido clorofórmico, el desarrollo de la reacción según el procedimiento de acuerdo con la invención puede ser representada por el siguiente esquema de fórmulas

5



Los derivados del ácido 4,5-dicloro-

imidazol-2-carboxílico requeridos como sustancias de partida en la realización del procedimiento según la invención están definidos en forma general, por la fórmula (II). En esta fórmula

10

(II), X representa trifluorometilo, ciano, así como los grupos -C(=O)-OR^1 ó $\text{-C(=O)-N} \begin{matrix} \text{R}^2 \\ \text{R}^3 \end{matrix}$ donde R^1 representa preferiblemente

15

un resto alifático saturado o no saturado con 1 a 6 átomos de carbono, particularmente alquilo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono o alqueno o alquino de cadena recta o ramificada, en cada caso con hasta 6 átomos de carbono. Cada uno de estos restos mencionados puede estar sustituido preferiblemente una o varias veces por halógeno, tal como por ejemplo fluor, cloro o bromo, por alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente

con 1 a 4 átomos de carbono, y además por alquilmecapto con
1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente con 1 a 4 átomos de
carbono. R^2 representa preferiblemente hidrógeno, alquilo
lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono, alquenilo lineal
5 o ramificado con hasta 6 átomos de carbono o el grupo formilo.
 R^3 representa preferiblemente alquilo lineal o ramificado con
1 a 6 átomos de carbono, alquenilo o alquinilo lineal o ramificado
con cada vez hasta 6 átomos de carbono, pudiendo cada uno, de es-
tos restos mencionados como preferidos estar substituído una o
10 varias veces con preferiblemente: alcoxi con 1 a 3 átomos de car-
bono; alquilmecapto con 1 a 3 átomos de carbono; fenilo, furilo
o tienilo eventualmente substituídos por fluór, cloro, bromo,
alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 3 átomos de
carbono y/o trifluometilo. R^3 representa además preferiblemente
15 ciclopentilo o ciclohexilo eventualmente substituídos con alquilo
con 1 a 4 átomos de carbono.

Además R^3 representa preferiblemente
fenilo eventualmente substituído por fluor, cloro, bromo, alquilo
con 1 a 3 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono,
20 alquilmecapto con 1 a 3 átomos de carbono y/o trifluorometilo.
Finalmente R^2 y R^3 conjuntamente con el átomo de nitrógeno adya-
cente, representan preferiblemente un anillo heterocíclico saturado
o no saturado con 5 a 7 miembros en el anillo, pudiendo el anillo
25 heterocíclico contener además del ya mencionado átomo de nitrógeno
otros heteroátomos como 1 ó 2 átomos de oxígeno, azufre y/o nitró-

geno.

Como restos heterocíclicos sean mencionados a título de ejemplo: pirrolidinilo, piperidinilo, piperazinilo, hexametenimidinilo, morfolinilo, tiamorfolinilo, 1, 2, 4-triazinilo e imidazolilo.

5

Como ejemplos de los derivados del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico de fórmula (II) empleables según la invención sean mencionados en detalle:

4, 5-dicloro-2-trifluorometil-imidazol,

10

4, 5-dicloro-2-ciano-imidazol,

éster metílico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,

éster etílico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,

éster isopropílico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,

éster butílico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,

15

éster sec-butílico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,

éster ter-butílico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,

éster neopentílico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,

éster hexílico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,

éster 2-cloro-etílico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,

20

éster 2, 2, 2-tricloroetílico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-

carboxílico,

éster 2-metoxi-etílico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,

éster 2-butoxi-etílico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,

éster etilmercapto-etílico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-

25

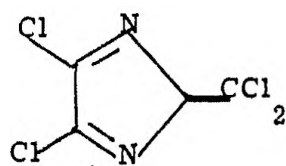
carboxílico.

- éster alílico del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
éster propargílico del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
2-metil-butin(3)il(2)ico del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
metilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
5 etilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
isopropilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
sec-butilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
ter-butilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
alilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
10 2-metil-butin-(3)-il-(2)-amida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-
2-carboxílico,
2-etoxi-etilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
3-metoxi-propilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
2-metilmercapto-etilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-
15 carboxílico,
bencilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
4-cloro-bencilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
4-metil-bencilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
4-trifluometil-bencilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-
20 carboxílico,
4-metoxi-bencilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
ciclopentilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
ciclohexilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
anilida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
25 (4-cloramilida) del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,

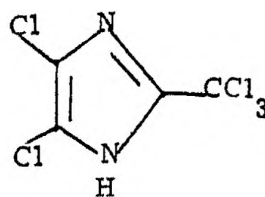
(3,4-cloro-anilida) del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
(4-metil-anilida) del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
(4-metoxi-anilida) del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
4-cloro-3-trifluometil-anilida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-
5 carboxílico,
fúril-(2)-metilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
tienil-(2)-metilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
dimetilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
diethylamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
10 diisopropilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
N-metil-butilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
N-metil-ciclohexilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
N-metil-anilida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
N-formil-metilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
15 N-formil-iso-propilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico
piperidida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
pirrolidida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
hexametenimida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
morfolida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico
20 tiamorfolida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico.

Los derivados del ácido 4,5-dicloro-
imidazol-2-carboxílico de fórmula (II) necesarios como sustancias
de partida hasta ahora no son conocidos. Sin embargo, pueden ser
preparados en forma sencilla a partir del 4,5-dicloro-2-dicloro-
25 metilen-imidazol de fórmula (IV) del 4,5-dicloro-2-triclorometil-

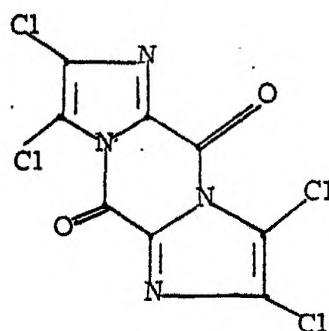
imidazol de fórmula (V) o del compuesto de fórmula (VI)



(IV)



(V)

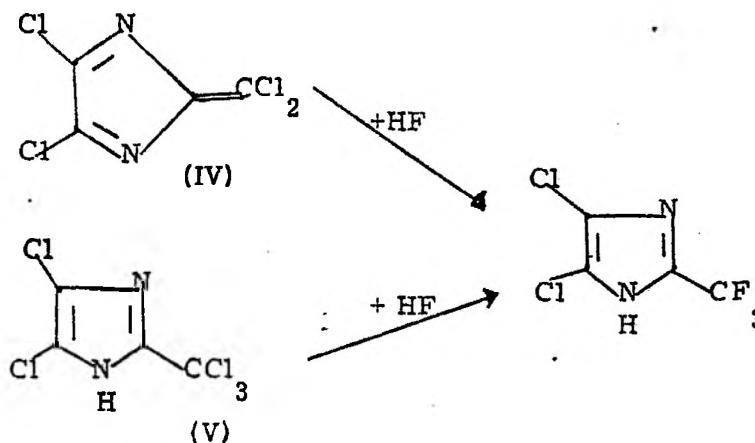


(VI)

Así por ejemplo el 4,5-dicloro-2-
5 trifluometil imidazol se obtiene haciendo reaccionar el 4,5-
dicloro-2-diclorometilen-imidazol de fórmula (IV) ó el 4,5-
dicloro-2-triclorometil-imidazol de fórmula (V) con ácido fluor-
hídrico en exceso eventualmente en presencia de un diluyente iner-
te a temperaturas entre 0 y 200°C, preferiblemente entre 20 y
10 150°C. El aislamiento del producto de la reacción procede de
tal manera que, una vez terminada la reacción, el ácido fluorhídri-
co en exceso se elimina, se disuelve el residuo en tetrahidrofurano
y se agrega fluoruro de sodio; entonces se filtra y se destila.

En fórmulas el desarrollo de esta reacción

se puede representar como sigue:

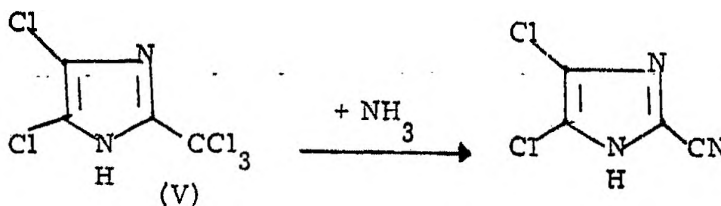


El 4,5-dicloro-2-ciano-imidazol puede

5 prepararse haciendo reaccionar el 4,5-dicloro-2-triclorometil-
imidazol de fórmula (V) con amoníaco en exceso, eventualmente
en presencia de un diluyente, tal como por ejemplo dioxano, tetra-
hidrofurano o etanol, a temperaturas entre -20° y +50°C. La ela-
boración es efectuada una vez terminada la reacción separando por
10 filtración por succión los componentes insolubles, concentrando el
filtrado por evaporación disolviendo los residuos reunidos en agua
caliente y precipitando el producto por acidificación con un ácido
mineral diluido.

En fórmulas, el desarrollo de esta reac-

15 ción puede ser ilustrado como sigue:



Aquellos compuestos de fórmula (II) en los que X representa el

grupo - $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}^1$, pueden ser preparados haciendo reaccionar el 4,5-dicloro-2-diclorometilen-imidazol de fórmula (IV) ó el 4,5-dicloro-2-triclorometil-imidazol de fórmula (V) con alcoholes de fórmula (VII)



en la cual

R^1 tiene el significado arriba indicado,

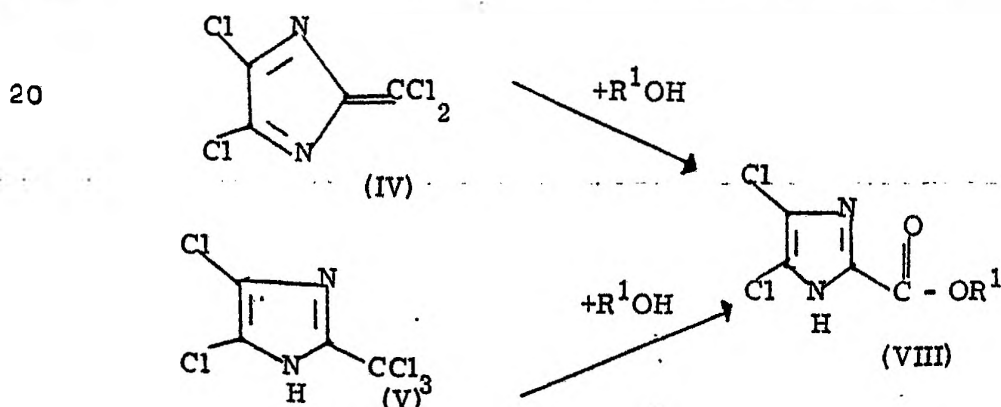
eventualmente en presencia de un agente ligador de ácidos, por ejemplo un hidróxido o carbonato de metal alcalino o alcalino

10 térreo, o una amina terciaria, así como eventualmente en presencia de un diluyente inerte, por ejemplo tetracloruro de carbono, tolueno, clorobenceno, eter dietílico, tetrahidrofurano,

dioxano, etc, a temperaturas entre 0 y 150°C. El aislamiento

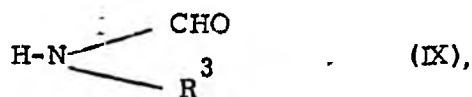
15 de los productos de la reacción procede generalmente de tal manera que terminada la reacción se eliminan por destilación los componentes volátiles y se purifica eventualmente el producto que queda por recristalización.

En fórmulas, el desarrollo de esa reacción puede ser ilustrado como sigue



Aquellos compuestos de fórmula (II), en los cuales X representa un grupo $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{N} \end{matrix} \begin{matrix} \text{CHO} \\ \diagup \\ \text{R}^3 \end{matrix}$, pueden ser preparados haciendo reaccionar el 4,5-dicloro-2-diclorometilenoimidazol de fórmula (IV) con por lo menos 2 moles de una amida del ácido fórmico de fórmula

5



en la cual

R^3 tiene el significado arriba indicado,

eventualmente en presencia de un diluyente, tal como por ejem-

10

plo un hidrocarburo alifático o aromático, un éter de cadena

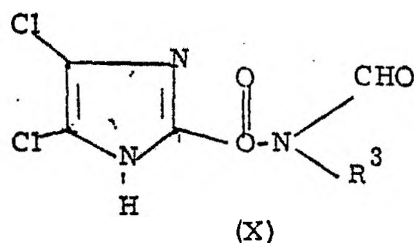
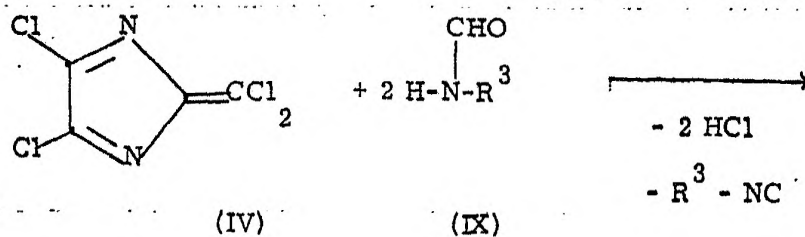
abierta o cíclica o un nitrilo alifático, a temperaturas entre -10 y

$+110^{\circ}\text{C}$. La elaboración procede de tal manera que terminada la

reacción la mezcla de reacción se vierte en agua helada, precipitando el producto en forma cristalina.

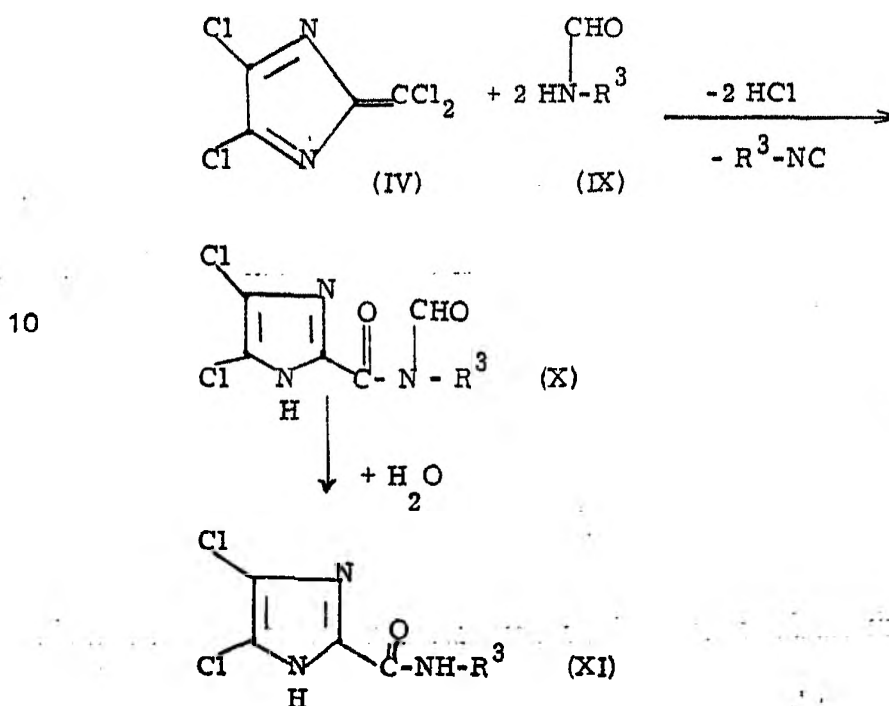
15

En fórmulas, el desarrollo de esta reacción puede ser ilustrado como sigue:



Si en la reacción precedentemente descrita se agrega adicionalmente todavía por lo menos 1 mol de agua por mol de 4,5-dicloro-2-diclorometilen-imidazol de fórmula (IV) a una temperatura de reacción de entre 50° y 150°C, se obtiene directamente en un procedimiento de una sola etapa de un compuesto de fórmula (II), en la cual R² representa hidrógeno.

En formulas, el desarrollo de esta reacción puede ser ilustrado como sigue:



Aquellos compuestos de fórmula (II),

en los cuales

X representa un grupo $\begin{matrix} O \\ | \\ -C-N \\ \diagup \quad \diagdown \\ R^2 \quad R^3 \end{matrix}$, pueden ser preparados

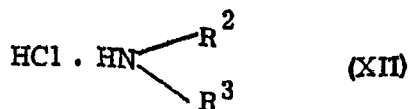
15

a) haciendo reaccionar

4,5-dicloro-2-diclorometilen-imidazol de fórmula (IV) ó

4,5-dicloro-2-triclorometil-imidazol de fórmula (V) en una

primera etapa con el hidrocioruro de una amina de fórmula

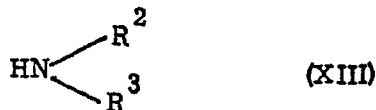


en la cual

R^2 y R^3 tiene los significados arriba indicados, en presencia
5 de un disolvente aprótico, tal como un éter cíclico

por ejemplo, tetrahidrofurano o dioxano, a temperaturas entre 50° y 200°C y tratando subsiguientemente en una segunda etapa el producto intermedio, sin aislamiento previo, con agua a temperaturas entre 0° y 100°C , 6

10 b) haciendo reaccionar el compuestos de fórmula (VI) con una amina de fórmula



en la cual

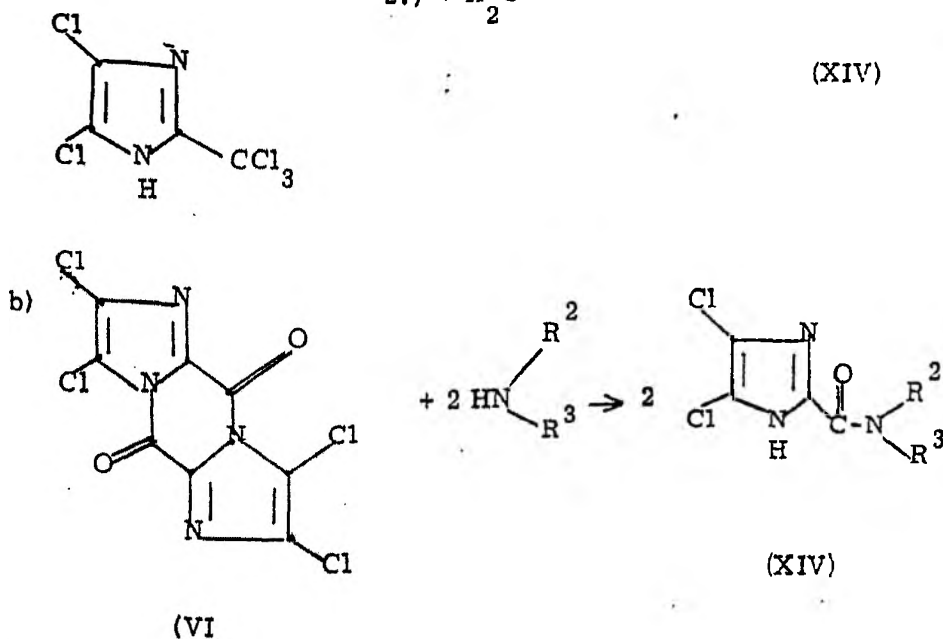
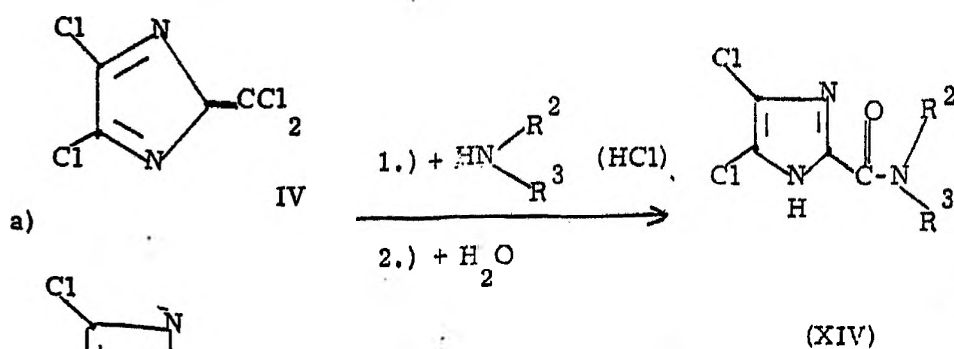
R^2 y R^3 tienen los significados arriba indicados,

15 eventualmente en presencia de un diluyente, tal como por ejemplo agua, alcohol, éter, acetona, hidrocarburos alifáticos o aromáticos, dimetilformamida o dimetilsulfóxido a temperaturas entre -20 y $+120^\circ\text{C}$.

Tanto en el procedimiento según la variante (a), como también en el procedimiento según la variante (b), se
20 trabaja en forma tal que, terminada la reacción, la mezcla de la reacción se vierte en agua, eventualmente bajo refrigeración, obteniéndose el producto en forma sólida.

En fórmulas, el desarrollo de las reacciones según las variantes de procedimiento (a) y (b) puede ser ilus-

trado como sigue:



5

El 4,5-dicloro-2-diclorometilen-

imidazol de fórmula (IV) ya es conocido (ver solicitud de patente publicada de la Rep. Fed. de Alemanias No. 2.454.326).

El 4,5-dicloro-2-triclorometil de fórmula (V) hasta ahora no es conocido. Sin embargo, puede ser

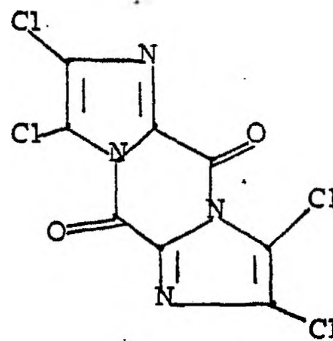
10

preparado en forma sencilla tratanto el 4,5-dicloro-2-dicloro-
metilen-imidazol de fórmula (IV), a temperaturas entre -20° y
+ 100°C y eventualmente en presencia de un diluyente, con ácido
clorhídrico seco. Como diluyentes entran aquí en consideración
todos los disolventes inertes. A éstos pertenecen preferiblemente

los hidrocarburos alifáticos y aromáticos y los hidrocarburos halogenados tales como por ejemplo nafta, benceno, tolueno, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono o clorobenceno, además, los éteres, tales como por ejemplo éter dietílico, éter dibutílico, tetrahydrofurano y dioxano.

5

El compuesto de fórmula



(VI)

hasta ahora no es conocido. Sin embargo se puede preparar en forma sencilla tratándose el 4,5-dicloro-2-diclorometilimidazol de fórmula (IV) con agua, a temperaturas entre 0° y 100°C.

10

Los compuestos de fórmulas (VII), (IX), XII y XIII requeridos además como sustancias de partida para la preparación de los compuestos de fórmula (II), son conocidos o pueden ser preparados según procedimientos ya descriptos.

15

Los ésteres arílicos del ácido clorofórmico necesarios además como sustancias de partida en la realización del procedimiento según la invención, están definidos en forma general por la fórmula (III). En esta fórmula, Y representa preferiblemente fluor, cloro, bromo, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi

20

con 1 a 4 átomos de carbono, alquilmercapto con 1 a 4 átomos de carbono, trifluometilo, nitro, ciano o el grupo $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}^4$, en el cual R^4 representa preferiblemente alquilo con 1 a 4 átomos de carbono; en la fórmula (III), m representa preferiblemente números enteros de 0 a 3.

Los compuestos de fórmula (III) son ampliamente conocidos. Aquellos ésteres arílicos del ácido clorofórmico que hasta ahora no fueron descritos, pueden ser preparados según procedimientos conocidos por reacción de los correspondientes fenoles con fosgeno.

Como ejemplos de ésteres arílicos del ácido clorofórmico de fórmula (III), sean mencionados en detalle:

- éster fenílico del ácido clorofórmico
- éster 2-clorofenílico del ácido clorofórmico,
- 15 éster 2,4-dicloro-fenílico del ácido clorofórmico,
- éster pentacloro-fenílico del ácido clorofórmico
- éster 4-bromo-fenílico del ácido clorofórmico,
- éster 4-fluoro-fenílico del ácido clorofórmico,
- éster 4-metil-fenílico del ácido clorofórmico,
- 20 éster 2-metil-4-clorofenílico del ácido clorofórmico,
- éster 4-isopropil-fenílico del ácido clorofórmico,
- éster 2-isopropoxi-fenílico del ácido clorofórmico,
- éster 4-metoxi-fenílico del ácido clorofórmico,
- éster 4-metilmercapto-fenílico del ácido clorofórmico,
- 25 éster 4-nitro-fenílico del ácido clorofórmico,
- éster 3-trifluometil-fenílico del ácido clorofórmico,

éster 4-ciano-fenílico del ácido clorofórmico,

éster 4-carboxi-fenílico del ácido clorofórmico.

En la realización del procedimiento según la invención entran en consideración como diluyentes, todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen preferiblemente los hidrocarburos alifáticos y aromáticos y los hidrocarburos halogenados, tales como nafta, benceno, tolueno, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono y clorobenceno; además éteres, tales como éter dietílico, tetrahidrofurano y dioxano, además, cetonas, tales como acetona y metil-isopropilcetona, ésteres de ácidos carboxílicos y nitrilos, tales como éster etílico del ácido acético y acetonitrilo, así como disolventes fuertemente polares, tales como por ejemplo, dimetilformamida. A veces puede aplicarse también agua o una mezcla de agua y un disolvente orgánico.

Como agentes ligadores de ácidos pueden ser empleados todos los usuales aceptores de ácidos. A éstos pertenecen preferiblemente los hidróxidos de metales alcalinos, los óxidos e hidróxidos de metales alcalinotérreos, los carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos; además las aminas terciarias, tales como trietilamina, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetil-bencilamina y piridina.

Las temperaturas en la realización de la reacción según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden ser variados entre márgenes amplios. Por lo general se

trabaja a temperaturas entre -25 y + 100 °C, preferiblemente entre -5 y + 80°C.

En la realización del procedimiento según la invención, por cada mol de derivados del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico de fórmula (II) se aplica 1 mol de un éster-arílico del ácido clorofórmico de fórmula (III), así como por lo menos 1 equivalente de agente ligador de ácidos. Sin embargo, también es posible transformar primero los derivados del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico de fórmula (II) en una sal alcalina, alcalinotérrea o de amina según métodos usuales y hacer reaccionar luego las correspondientes sales con una cantidad equimolar de éster arílico del ácido clorofórmico de fórmula (III). En estos casos no hace falta la adición de un agente ligador de ácido.

El aislamiento de los productos de la reacción procede según métodos usuales. Por lo general se trabaja de tal manera que, una vez terminada la reacción las sales formadas, se separan por filtración, el filtrado se concentra por evaporación y el residuo que queda se destila o se purifica por tratamiento con agua y eventualmente además se recristaliza.

Como ejemplos de los ésteres arílicos de ácidos 4,5-dicloro-imidazol-1-carboxílicos de fórmula (I) según la invención sean mencionados en detalle:

éster fenílico del ácido 4,5-dicloro-2-trifluorometil-imidazol-1-carboxílico,

éster 2-metilfenílico del ácido 4,5-dicloro-2-trifluorometil-imidazol-1-carboxílico,

- éster 4-metilfenílico del ácido 4,5-dicloro-2-trifluorometil-
imidazol-1-carboxílico,
- éster 2-cloro-fenílico del ácido 4,5-dicloro-2-trifluorometil-
imidazol-1-carboxílico,
- 5 éster 4-cloro-fenílico del ácido 4,5-dicloro-2-trifluorometil-
imidazol-1-carboxílico,
- éster 2,4-diclorofenílico del ácido 4,5-dicloro-2-trifluorometil-
imidazol-1-carboxílico,
- éster 2-metil-4-cloro-fenílico del ácido 4,5-dicloro-2-trifluoro-
10 metil-imidazol-1-carboxílico,
- éster 4-bromo-fenílico del ácido 4,5-dicloro-2-trifluorometil-
imidazol-1-carboxílico,
- éster 4-fluoro fenílico del ácido 4,5-dicloro-2-trifluorometil-imi-
dazol-1-carboxílico,
- 15 éster 3-trifluometil-fenílico del ácido 4,5-dicloro-2-trifluorometil-
imidazol-1-carboxílico,
- éster 4-nitrofenílico del ácido 4,5-dicloro-2-trifluorometil-imidazol-
1-carboxílico,
- éster 4-cianofenílico del ácido 4,5-dicloro-2-trifluorometil-imida-
20 zol-1-carboxílico,
- éster 4-carbetoxi-fenílico del ácido 4,5-dicloro-2-trifluorometil-
imidazol-1-carboxílico,
- éster fenílico del ácido 4,5-dicloro-2-ciano-metil-imidazol-1-
carboxílico.
- 25 éster 1-fenílico-2-metílico del ácido 4,5-dicloroimidazol-1,2,

- éster 1-fenílico-2-isopropílico del ácido 4,5-dicloroimidazol-1,2-dicarboxílico,
- éster 1-fenílico-2-hexílico del ácido 4,5-dicloroimidazol-1,2-dicarboxílico,
- 5 éster 1-fenílico-2-(2-metoxietílico) del ácido 4,5-dicloroimidazol-1,2-dicarboxílico,
- éster 1-fenílico-2-(2-metilbutin-(3)-il(ico) del ácido 4,5-dicloroimidazol-1,2-dicarboxílico,
- éster 1-fenílico-2-etilamida del ácido 4,5-dicloroimidazol-1,2-dicarboxílico,
- 10 éster 2-isopropilamida del ácido 4,5-dicloroimidazol-1,2-dicarboxílico,
- éster 1-fenílico-2-terbutilamida del ácido 4,5-dicloroimidazol-1,2-dicarboxílico,
- éster 1-fenílico-2-alilamida del ácido 4,5-dicloroimidazol-1,2-dicarboxílico,
- 15 éster 1-fenílico-2-(2-metilbutin-(3)il(2)amida) del ácido 4,5-dicloroimidazol-1,2-dicarboxílico, éster-1-fenílico-2-(3-metoxipropilamida) del ácido 4,5-dicloroimidazol-1,2-dicarboxílico
- éster 1-fenílico-2-bencilamida del ácido 4,5-dicloroimidazol-1,2-dicarboxílico,
- 20 éster 1-fenílico-2-(3,4-diclorobencilamida) del ácido 4,5-dicloroimidazol-1,2-dicarboxílico,
- éster 1-fenílico-2-ciclopentilamida del ácido 4,5-dicloroimidazol-1,2-dicarboxílico,
- 25 éster 1-fenílico-2-ciclohexilamida del ácido 4,5-dicloroimidazol-1,2-dicarboxílico,

- 1, 2-dicarboxílico,
éster 1-fenílico-2-anilida del ácido 4, 5-dicloroimidazol-
1, 2-dicarboxílico,
éster 1-fenílico-2-(3, 4-dicloroanilida) del ácido 4, 5-dicloro-
5 imidazol-1, 2-dicarboxílico
éster 1-fenílico-2-(furfil(2)metilamida) del ácido 4, 5-dicloro-
imidazol-1, 2-dicarboxílico,
éster 1-fenílico-2-dietilamida del ácido 4, 5-dicloroimidazol,
1, 2-dicarboxílico,
10 éster 1-fenílico-2-(N-formil-etilamida) del ácido 4, 5-
dicloroimidazol-1, 2-dicarboxílico,
éster 1-fenílico-2-(N-formil-isopropilamida) del ácido 4, 5-
dicloroimidazol-1, 2-dicarboxílico,
éster 1-fenílico-2-(N-formil-terbutilamida) del ácido 4, 5-
15 dicloroimidazol-1, 2-dicarboxílico,
éster 1-fenílico-2-pirrolidida del ácido 4, 5-dicloroimidazol-
1, 2-dicarboxílico,
éster 1-fenílico-2-piperidida del ácido 4, 5-dicloroimidazol-
1, 2-dicarboxílico,
20 éster 1-fenílico-2-morfolida del ácido 4, 5-dicloroimidazol-
1, 2-dicarboxílico.

Como ya se ha indicado, los compues-
tos de acuerdo con la invención pueden utilizarse como protecto-
res de plantas. Son apropiados ante todo como herbicidas. Ade-
25 más se pueden emplear como reguladores del crecimiento de las

plantas así como para combatir insectos y ácaros.

Las sustancias activas de acuerdo con la invención tienen acción sobre el crecimiento de las plantas y, por lo tanto, pueden emplearse como defoliadores, desecantes, exterminadores de las partes verdes, inhibidores de la germinación y especialmente como exterminadores de malezas. Se entienden como malezas, en el sentido más amplio, todas aquellas plantas que crecen en lugares en los que no se las desea. El hecho de que las sustancias de acuerdo con la invención actúen como herbicidas totales o como herbicidas selectivos depende esencialmente de la cantidad utilizada.

Las sustancias activas de acuerdo con la invención pueden emplearse, por ejemplo, para las siguientes plantas:

Malezas dicotiledóneas de los géneros: mostaza (Sinapis), berro (Lepidium), galio (Galium), Stellaria, manzanilla (Matricaria), camila (Anthemis), galinsoga, quenopodio (Chenopodium), ortiga (Urtica), Senecio, amaranto (Amaranthus), verdolaga (Portulaca), Xanthium, enredadera (Convolvulus), Ipomoea, bistorta (Polygonum), Sesbania, Ambrosia, Cirsium, cardo (Carduus), Sonchus, hierba mora (Solanum), berro de agua (Rorippa), Rotala, Lindernia, ortiga muerta (Lamium), verónica (Veronica) Abutilon, Emex, estramonio (Datura), violeta (Viola) ortiga del cáñamo, Galeopsis, amapola (Papaver), Centaurea.

Plantas cultivadas dicotiledóneas de los géneros: algodón (Gossypium),

soya (Glycine), remolacha azucarera (Beta), zanahoria (Daucus),
chaucha (judía) (Phaseolus), arveja (Pisum), papa (patata)
(Solanum), lino (Linum), Ipomoea, poroto (Vicia), tabaco
(Nicotiana), tomate (Lycopersicon), maní (cacahuete), (Arachis),
5 repollo (col) (Brassica), lechuga (Lactuca), pepino (cohombro)
(Cucumis), zapallo (calabaza) (Cucurbita).

Malezas monocotiledóneas de los géneros: Echinochloa, Setaria
mijo (Panicum), Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusina,
Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, sorgo moro
10 (Sorghum), grama (Agropyron), cinodio (Cynodon), Monochloa,
Fimbristylis, Sagitaria, Eleocharis, junco (Scirpus), Paspalum,
Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus,
Apera.

Plantas cultivadas monocotiledóneas de los géneros: arroz (Oryza),
15 maíz (Zea), trigo (Triticum), cebada (Hordeum), Avena, centeno
(Secale), sorgo (Sorghum), mijo (Panicum) caña de azúcar (Saccha-
rum), Ananas, espárrago (Asparagus), ajo (Allium).

Las sustancias de acuerdo con la inven-
ción son especialmente apropiadas para combatir en forma selec-
20 tiva las malezas en cultivos de cereales, algodón y maíz.

Sin embargo la utilización de las sustan-
cias activas de acuerdo con la invención de ningún modo está limita-
da a estos géneros, sino que se extiende igualmente también a otras
plantas.

Estos compuestos, de acuerdo con la

concentración en que se los emplea, son útiles para combatir malezas en forma total en, por ejemplo, playas industriales y ferroviarias, y en caminos y lugares con o sin árboles. Asimismo pueden emplearse para combatir malezas en cultivos perennes, tales como forestales, de arbustos de adorno, frutales, vitícolas, cítricos, de nogales, bananos, cafetos, plantas de té, de caucho, palmeras aceiteras, cacao, frutos de bayas y lúpulo, y para combatir malezas en forma selectiva en cultivos anuales.

Las sustancias activas de acuerdo con la invención pueden encontrar empleo para combatir las malezas como tales o en forma de formulaciones, también mezcladas con herbicidas conocidos, pudiéndose usar las formulaciones listas para el uso o prepararlas en el momento de su aplicación.

Las sustancias activas de acuerdo con la invención pueden usarse en combinación con otras sustancias activas herbicidas según la aplicación prevista, para intensificar y complementar su espectro de acción, como tales o en forma de formulaciones, pudiéndose usar las formulaciones listas para el uso o prepararlas en el momento de su aplicación. Para ello son adecuadas en particular las sustancias activas mencionadas a continuación, así como otros representantes de los grupos de sustancias activas caracterizados por éstas:

ácido 2,3,6-triclorobenzoico así como sus sales; ácido 2,3-5,6-tetraclorobenzoico así como sus sales; ácido 3-nitro-2,5-diclorobenzoico así como sus sales; ácido 3-amino-2,5-dicloro-

benzoico así como sus sales; ácido 2-metoxi-3,5,6-tricloro-
benzoico así como sus sales; 2,6-diclorotiobenzamida; 2,6-diclo-
robenzotrilo; ácido 2,4-diclorofenoxiacético así como sus sales
y ésteres, ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético así como sus sales y
5 ésteres; ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético así como sus sales y
ésteres; ácidos 2-(2,4-diclorofenoxi)propiónico, 2-(2-metil-
4-clorofenoxi)propionico y 2-(2,4,5-triclorofenoxi)propionico así
como sus sales y ésteres; ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)butírico así
como sus sales y ésteres; ácido 4-(2-metil-4-clorofenoxi)butírico
10 así como sus sales y ésteres; ácido 2,3,6-triclorofenilacético así
como sus sales; ácido 4-amino-3,5,6-tricloropicolínico;
ácido tricloroacético así como sus sales; ácido 2,2-dicloropro-
piónico así como sus sales; 2-cloro-N,N-dialilacetamida; dinitro-
cresol; dinitro-sec-butilfenol-así como sus sales;
15 3-fenil-1,1-dimetil-urea; 3-(4'-clorofenil)-1,1-dimetil-urea;
3-(3',4'-diclorofenil)-1,1-dimetil-urea; 3-(3'-4'-diclorofenil)-
1-n-butil-1-metil-urea; 3-(3',4'-diclorofenil)-1,1,3-trimetil-
urea; 3-(4'-clorofenil)-1-metoxi-1-metil-urea; 3-(3'-trifluoro-
metilfenil)-1,1-dimetilurea; 3-(3',4'-diclorofenil)-1-metoxi-1-
20 metil urea; 3-(4'-bromofenil)-1-metoxi-1-metil-urea; 3-(3',4'-
diclorofenil)-3-metoxi-1,1-dimetil-urea; 3-(4'-clorofenoxifenil)-
1,1-dimetil-urea; N'-ciclooctil-N,N-dimetil-urea; 3-(benzotiazol
(2)il)-1,3-dimetil urea; 3-(3-cloro-4-metilfenil)-1,1-dimetil-
urea;
25 N,N-di-(n-propil)-tiocarbamato de S-n-propilo; N-etil-N-(n-

butil)-tiocarbamato de S-n-propilo; N,N-di-(n-propil)-tiocar-
bamato de S-etilo; N-fenilcarbamato de isopropilo; N-(m-cloro-
fenil)-carbamato de isopropilo; N-(3',4'-diclorofenil)-carbamato de
metilo; N-(m-clorofenil)-carbamato de 4-clorobutin (2) ilo; N-(3'-
5 metilfenil)-carbamato de 3-metoxicarbonilaminofenilo; N,N-diiso-
propil-tiocarbamato de S-(2,3,3-tricloroalilo);
3-ciclohexil-5,6-trimetilen-uracilo; 5-bromo-3-sec-butil-6-metil-
uracilo; 3,6-dioxo-1,2,3,6-tetrahidropiridazina; 4-amino-5-cloro-
1-fenil-piridazona (6);
10 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina; 2-cloro-4,6-
bis-(metoxipropilamino)-s-triazina; 2-metoxi-4,6-bis-(isopropil-
amino)-s-triazina; 2-dietilamino-4-isopropilacetamido-6-metoxi-s-
triazina; 2-isopropilamino-4-metoxipropilamino-6-metiltio-s-
triazina; 2-metiltio-4,6-bis-(isopropilamino)-s-triazina; 2-cloro-4,6-
15 bis (etilamino)-s-triazina; 2-metiltio-4,6-bis-(etilamino)-s-triazina;
2-metoxi-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina; 2-metiltio-4-
etilamino-6-isopropilamino-s-triazina; 2-metoxi-4,6-bis-(etil-
amino)-s-triazina; 2-cloro-4,6-bis-(isopropilamino)-s-triazina;
N,N-dietil-2,4-dinitro-6-trifluorometil-1,3-fenilendiamina; N,N-
20 di-n-propil-2,6-dinitro-6-trifluorometil-anilina; 4'-nitro-2,4-
dicloro-difenil-éter; 3,4-diclorofenil-propionamida; 2',6'-dietil-
N-(metoxi-metil)-2-cloroacetanilida.

Las sustancias activas de acuerdo con
la invención pueden llevarse a las formulaciones habituales, tales
25 como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y gra-

nulados. Estas se preparan en forma ya conocida, por ejemplo mezclando las sustancias activas con diluyentes, es decir, con disolventes líquidos, gases licuados por presión y/o vehículos sólidos, eventualmente empleando agentes tensioactivos, es decir, emulsionantes y/o dispersantes y/o espumógenos. Cuando se utiliza agua como diluyente pueden emplearse por ejemplo también disolventes orgánicos como solventes auxiliares. Entran esencialmente en consideración como disolventes líquidos los hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos; los hidrocarburos aromáticos clorados o los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno; los hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o las parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo; los alcoholes, tales como butanol o glicol así como sus éteres y ésteres; las cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona; los disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida, y dimetilsulfóxido, así como agua. Se entienden por diluyentes o vehículos gaseosos licuados aquellos líquidos que a temperatura y presión normales son gaseosos, como por ejemplo, los propelentes de aerosoles como diclorodifluorometano o triclorofluorometano.

Vehículos sólidos son: harinas minerales naturales tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas; harinas minerales sintéticas tales como ácido silícico muy disperso, óxido de aluminio y silicatos. Como emulsionantes pueden usarse: emulsionantes no iónicos y aniónicos, tales como ésteres de

5 ácidos grasos con polioxietileno, éteres polioxietilénicos de alcoholes grasos, por ejemplo éter alquilarilpoliglicólico, alquilsulfonatos, sulfatos de alquilo, arilsulfonatos e hidrolizados de albúmina; como dispersantes: por ejemplo lejías de desecho de lignina-sulfito y metilcelulosa.

Las sustancias activas de acuerdo con la invención pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas, tales como fungicidas, insecticidas y acaricidas.

10 Las formulaciones en general contienen entre 0,1 y 95% en peso, preferentemente entre 0,5 y 90% en peso, de sustancia activa.

15 Las sustancias activas pueden aplicarse como tales, en forma de formulaciones hechas con ellas, o en forma de preparados de aplicación tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados listos para el uso. La aplicación se efectúa en la forma habitual, por ejemplo por pulverización, rociada, espolvoreo, esparcido y riego.

20 La aplicación puede efectuarse tanto por el procedimiento antes de la brotadura como por el procedimiento después de la brotadura.

25 La cantidad de sustancia activa empleada puede variar entre límites amplios y depende esencialmente del tipo de efecto deseado. En general las cantidades aplicadas oscilan entre 0,1 y 20 kg, preferentemente entre 0,2 y 15 kg de sustancia activa por hectárea.

La eficacia de las sustancias activas de acuerdo con la invención se explica más detalladamente por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplo A

5 Ensayo de aplicación antes de la brotación

Disolvente: 5 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

10 Para la preparación de una formulación adecuada de sustancia activa se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad indicada de emulsionante y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada.

15 Se siembran en tierra normal las semillas de las plantas de ensayo y se riegan después de 24 horas con la formulación de sustancia activa, manteniéndose en lo posible constante la cantidad de agua por unidad de superficie. No interesa la concentración de la sustancia activa en la formulación sino solamente la cantidad de sustancia activa aplicada por unidad de superficie. Luego de tres semanas se evalúa el grado del daño producido en las plantas expresándolo en % en comparación con el desarrollo de las testigos no tratadas, significando:

0% que no hubo efecto (como en los testigos no tratados), y

100% exterminio total

25 Las sustancias activas, las cantidades aplicadas y los resultados del ensayo están indicados en la tabla:

Ejemplo B

Ensayo de aplicación después de la brotación.

Disolvente: 5 partes en peso de acetona

Emulsionante : 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

5

Para la preparación de una formulación adecuada de sustancia activa se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad indicada de emulsionante y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada.

10

Con el preparado de sustancia activa se rocían las plantas de ensayo, que tienen una altura de 5 a 15 cm, de manera tal que se apliquen las cantidades de sustancia activa por unidad de superficie indicadas en la tabla. Se elige la concentración del caldo a rociar de tal modo que las cantidades de sustancia activa indicadas en la tabla están contenidas en 200 litros de agua por hectárea. Después de tres semanas se evalúa el grado del daño producido en las plantas en % en comparación con el desarrollo de los testigos no tratados, significando:

15

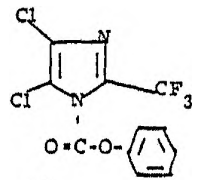
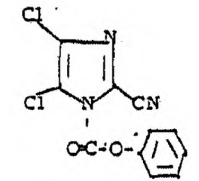
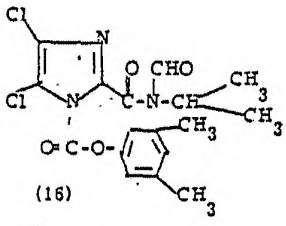
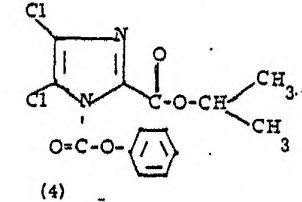
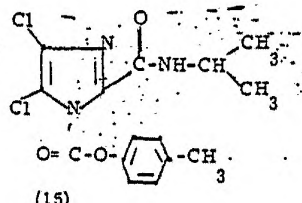
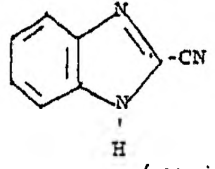
0% que no hubo efecto (como en los testigos no tratados) y

20

100% exterminio total.

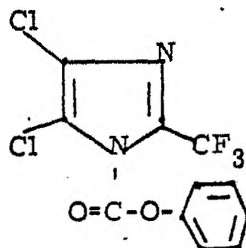
Las sustancias activas, las cantidades aplicadas y los resultados del ensayo están indicados en la tabla que sigue:

TABLA B

Sustancia activa	sustancia activa aplicada en kg/ha.	Echino-chloa	Cheno-podium	Galinsoga	Stellaria	Urtica	Matricaria	Daucus	Sinapis	avena	algodón	trigo
 <p>(1)</p>	1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0	100
 <p>(2)</p>	1	100	100	100	100	100	100	100	100	20	10	20
 <p>(16)</p>	1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
 <p>(4)</p>	1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
 <p>(15)</p>	1	100	100	100	100	100	100	100	100	40	60	40
 <p>(conocida)</p>	1	60	40	20	80	40	20	0	60	60	40	60

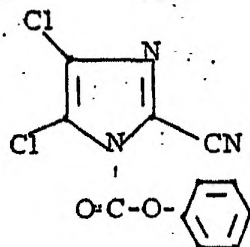
Ejemplos de preparación

Ejemplo 1:



5 Se disuelven 20,5 g (0,1 mol) de 4,5-dicloro-2-trifluorometil-imidazol en 150 ml de dioxano. Se agregan 10,1 g (0,1 mol) de trietilamina y luego, de a gotas y enfriando a 10-15°C, 16,05 g (0,1 mol) de éster fenílico del ácido clorofórmico. Se continúa agitando durante 2 horas más, se separa el hidrocloreuro de trietilamina por filtración a succión y el filtrado se
10 evapora al vacío. Se destila el residuo aceitoso. La fracción principal hierve a 106,5-107°C (0,08 mm). Se obtienen 28,6 g (88% de la teoría) del éster fenílico del ácido 4,5-dicloro-2-trifluorometil-imidazol-1-carboxílico.

Ejemplo 2 :



15

Variante a :

Se disuelven 16,2 g (0,1 mol) de 4,5-dicloro-2-ciano-imidazol en 150 ml de dioxano. Se agregan 10,1 g (0,1 mol) de trietilamina y luego, de a gotas y enfriando a 10-15°C,

16,05 g (0,1 mol) de éster fenílico del ácido clorofórmico.

Se continúa agitando durante 2 horas a temperatura ambiente, se separa el hidrocloreuro de trietilamina precipitado por filtración a succión y el filtrado se evapora al vacío. El residuo se mezcla con agua, se filtra a succión, se lava con agua y se seca. Se obtienen 25 g (89% de la teoría) del éster fenílico del ácido 4,5-dicloro-2-cianoimidazol-1-carboxílico, que luego de recristalizado en nafta para lavar presenta un punto de fusión de 156-158^o C.

Variante b:

Se suspenden en 150 ml de tolueno, 18,4 g (0,1 mol) de sal sódica del 4,5-dicloro-2-cianoimidazol, preparada a partir de 4,5-dicloro-2-cianoimidazol y la cantidad equimolar de etilato de sodio en etanol y evaporación subsiguiente a sequedad. A esta suspensión se le agregan de a gotas y agitando a 15-20^o C, 16,05 g (0,1 mol) de éster fenílico del ácido clorofórmico. La mezcla se continúa agitando a temperatura ambiente durante 1 hora y a 40-50^o C durante otra hora más. Las partes insolubles se separan por filtración a succión y el filtrado se evapora al vacío. Quedan como residuo 23 g (82% de la teoría) de éster fenílico del ácido 4,5-dicloro-2-cianoimidazol-1-carboxílico, que luego de recristalizado en nafta para lavar presenta un punto de fusión de 156-158^o C.

Variante c:

Se disuelven 16,2 g (0,1 mol) de 4,5-dicloro-2-cianoimidazol y 16,05 g (0,1 mol) de éster fenílico del ácido clorofórmico en 150 ml de acetonitrilo. A temperatura am-

biente y agitando se agregan de a poco 13,8 g (0,01 mol) de carbonato de potasio. Se continúa agitando durante 1 hora a temperatura ambiente, después se calienta lentamente hasta ebullición y se hierve a reflujo hasta que cese el desarrollo de CO₂. Entonces se separan las sales por filtración a succión y se evapora el filtrado al vacío. El residuo se trata con agua, se filtra por succión, se lava con agua y se seca. Se obtienen 20,6 g (73% de la teoría) de éster fenílico del ácido 4,5-dicloro-2-cianoimidazol-1-carboxílico, que luego de recristalizado en nafta para lavar presenta un punto de fusión de 156-158°C.

En forma análoga se preparan:

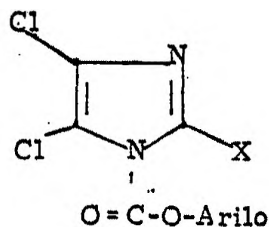






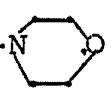




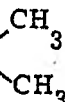
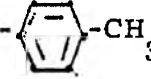
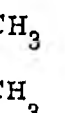
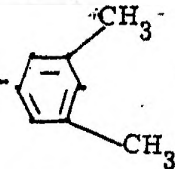
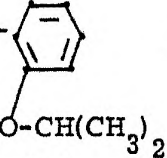
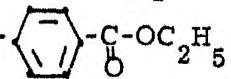


TABLA 1

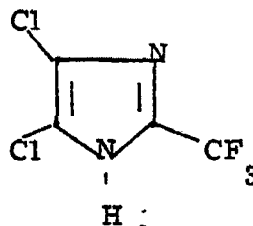
Ejemplo No.	X	arilo	p. fus. (°C) p. eb. (°C/mm Hg)	recristalizado en
3			78-80	nafta para lavar
4			p. eb.: 155-159/ 0,08	
5			66-68 ^f	nafta para lavar

TABLA 1 (continuación)

Ejemplo No.	X	arilo	p. fus. (°C) p. eb. (°C/mm/ Hg)	recris- talizado
6	$-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$		p. eb.: 165-170/ 0,08	
7	$-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$		72-73	nafta para lavar
8	$-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$		92-98	nafta para lavar
9	$-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$		90-92	nafta para lavar
10	$-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 		136-137	tolueno
11	$-\text{C}(=\text{O})-\text{N}$ 		156-108	nafta para lavar
12	-CN		169-170	nafta para lavar
13	-CN		175-176	nafta para lavar
14	$-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3$		96-98	nafta para lavar
15	$-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}$ 		104-106	nafta para lavar
16	$-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{CH}$ 		98-100	nafta para lavar
17	$-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$		p. eb.: 180-190/ 0,09	
18	$-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3$		130-132	nafta para lavar

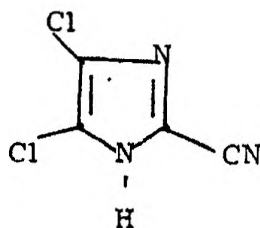
PREPARACION DE LOS PRODUCTOS DE PARTIDA

Ejemplo 19



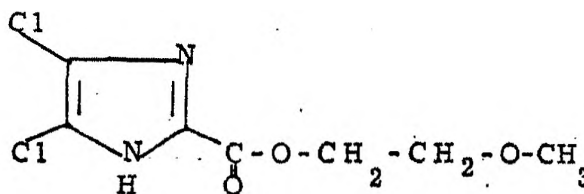
Se colocan 380 g (2 moles) de 4,5-dicloro-2-triclorometil-imidazol en un autoclave para fluoración y se le agregan a 90°C 400 ml de fluoruro de hidrógeno. Se cierra el autoclave y se introduce como protección cloro hasta la presión de 2 atmósferas. En el transcurso de 2 horas se lleva la temperatura a 100°C y en otras dos horas a 140°C, manteniéndose esta temperatura durante tres horas y media. El aumento de presión producido por el desarrollo de cloruro de hidrógeno se reduce a través de un refrigerante con ayuda de una válvula reguladora a 20 bares. Finalizada la reacción se deja enfriar, se libera la presión y se separa por destilación el fluoruro de hidrógeno en exceso. El residuo que queda se disuelve en tetrahidrofurano y a la solución se le agrega fluoruro de sodio; se agita y se filtra. Luego de la evaporación del disolvente se obtienen 262 g (85,5% de la teoría) de 4,5-dicloro-2-trifluorometil-imidazol en forma de producto cristalino con un punto de fusión de 186-188°C.

Ejemplo 20



En 200 ml de etanol saturado con amoníaco se introduce de a poco, con fuerte agitación y enfriamiento por hielo, 25,4 g (0,1 mol) de 4,5-dicloro-2-triclorometil-imidazol. Se continúa agitando durante 30 minutos a 50°C, se separan por filtración a succión los componentes no disueltos y se evapora el filtrado al vacío. Los residuos se reúnen y se disuelven en agua muy caliente. Acidificando la solución con ácido clorhídrico diluido precipita el producto de la reacción. Este se separa por filtración, se lava con agua y se seca. Se obtienen de este modo 14,6 g (90% de la teoría) de 4,5-dicloro-2-cianoimidazol, que luego de recristalizado en tolueno presenta un punto de fusión de 187-189°C.

Ejemplo 21



A 1 kg (13,2 moles) de éter monometílico del glicol se agregan, refrigerando ligeramente y agitando 560 g (2,56 moles) de 4,5-dicloro-2-diclorometil-imidazol en tal forma que la temperatura de la reacción exotérmica se mantenga entre 80 y 100°C. Luego se evapora a sequedad al vacío. Así

se obtiene el éster metoxi-etílico del ácido 4,5-dicloroimidazol-2-carboxílico con un rendimiento prácticamente cuantitativo, y punto de fusión 130°C. Se obtiene el mismo compuesto si en lugar del 4,5-dicloro-2-diclorometilenoimidazol, se utiliza el 4,5-dicloro-2-triclorometilimidazol. La reacción se efectúa en la forma descrita anteriormente. Sin embargo es conveniente calentar por un rato a 90-100°C la mezcla reaccionante una vez terminada la adición del 4,5-dicloro-2-triclorometilimidazol.

En forma análoga se obtienen los compuestos de fórmula

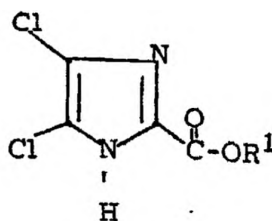
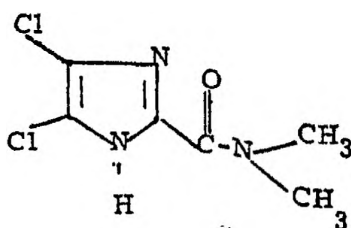


TABLA 2

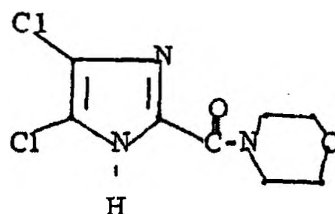
Ejemplo No.	R ¹	p. fus. (°C)
22	CH ₃	160
23	CH(CH ₃) ₂	168
24	CH ₂ -CH ₂ -Cl	136
25	CH ₂ -CH=CH ₂	105

Ejemplo 26



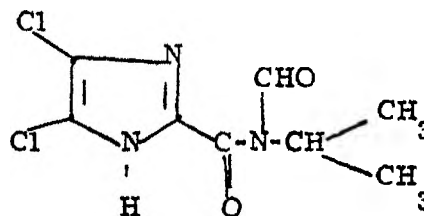
A una solución de 21,8 g (0,1 mol) de 4,5-dicloro-2-diclorometilen-imidazol en 100 ml de dioxano se agregan 15,5 g (0,2 moles) de hidrocioruro de dimetilamina y se calienta a temperatura de reflujo con agitación durante 2 horas. Se deja enfriar entonces y se agrega agua. El producto que precipita se separa por filtración a succión, se lava con agua y se seca. De esta manera que obtienen 14,3 g (68,5% de la teoría) de dimetilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico, que luego de recristalizada en clorobenceno tiene un punto de fusión de 245° C.

Ejemplo 27



De acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 8 se obtienen por reacción de 4,5-dicloro-2-diclorometilen-imidazol, con hidrocioruro de morfolina, la morfolidina del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico como producto cristalino que, luego de recristalizado en acetonitrilo, presenta un punto de fusión de 215° C.

Ejemplo 28



Variante a:

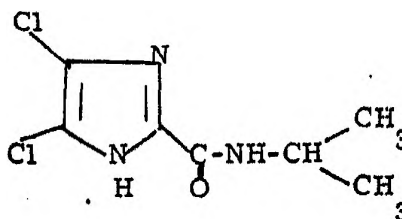
A una mezcla preparada de 783 g (9 moles) de isopropilformamida, 162 g (9 moles) de agua y 3 litros de acetonitrilo se le agregan a 0°C, agitando y enfriando 654 g (3 moles) de 4,5-dicloro-2-diclorometilen-imidazol finamente pulverizado, de a poco en el transcurso de alrededor de una hora. Luego se vierte la solución transparente en 15 kg de agua helada. El precipitado blanco formado se separa por-filtración a succión, se lava con agua y se seca. Se obtienen así 630 g (84% de la teoría) de N-formil-isopropilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico que tiene un punto de fusión de 142°C. Si no se agrega agua, también se llega al mismo resultado.

Variante b:

A 87 g (1 mol) de isopropil-formamida se agregan de a poco y agitando 21,8 g (0,1 mol) de 4,5-dicloro-2-dicloro-metilen-imidazol finamente pulverizado, con lo cual la mezcla reaccionante se calienta a unos 45-50°C. Luego de calmada la reacción exotérmica, la mezcla de la reacción se vierte en agua helada en exceso. Se forma primeramente un precipitado viscoso, que solidifica al cabo de un reposo de alrededor de una hora. Luego de separado el producto por filtración a succión, lavado con agua y secado, se obtienen 23 g de una sustancia que en su mayor parte es idéntica el producto descrito en a). Intervalo de fusión aproximadamente 132-137°C. Por cristalización fraccionada en acetonitrilo es posible aislar en forma pura el producto descrito en a) con un punto de fusión de 142°C al separarlo de un producto secun-

dario difícilmente soluble.

Ejemplo 29



Variante a:

5 A partir de la N-formil-isopropilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico (ver ejemplo 28):

Se agitan durante unos 15 minutos a 50-70°C

25 g (0,1 mol) de N-formil-isopropilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico y 200 ml de ácido sulfúrico concentrado.

10 Luego de enfriada la mezcla de la reacción, se la cubra sobre hielo. La parte sólida que se forma se separa por filtración a succión, se lava con agua hasta reacción neutra y se seca. Se obtienen así 16 g (72% de la teoría) de la isopropilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico que tiene un punto de fusión de 150°C.

15 Variante b:

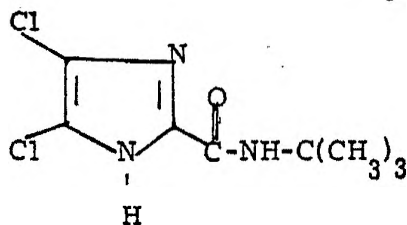
A partir del 4,5-dicloro-2-diclorometilen-imidazol (procedimiento en una sola etapa):

20 En una mezcla preparada con 783 g (9 moles) de isopropil-formamida y 162 g (9 moles) de agua se introducen con agitación y suave refrigeración 654 g (3 moles) de 4,5-dicloro-2-diclorometilen-imidazol finamente pulverizado, de a poco en el transcurso de una hora, con lo que la temperatura interna se eleva a unos 75°C. A continuación se calienta por media hora más

a aproximadamente 90-110°C. Luego de enfriado, el producto se precipita con agua, se separa por filtración a succión, se lava con agua y se seca. Se obtienen así 566 g (85% de la teoría) de isopropilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico con un punto de fusión de 150°C.

5

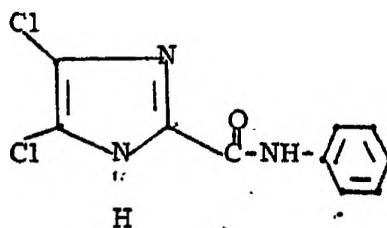
Ejemplo 30



De acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 11 b, se obtiene por reacción de ter-butilformamida con 4,5-dicloro-2-diclorometilen-imidazol, la ter-butilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico como producto cristalino que tiene un punto de fusión de 218°C.

10

Ejemplo 31



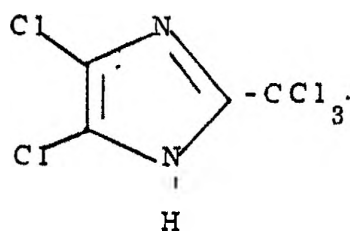
A una mezcla de 12 g (0,125 moles) de anilina, 100 ml de agua y 15 g (aprox. 0,15 moles) de ácido clorhídrico acuoso al 37% se le agregan a temperatura ambiente y agitando, 21,8 g (0,1 mol) de 4,5-dicloro-2-diclorometilen-imidazol, y luego se calienta durante aproximadamente 1 hora a alrededor de 100°C. Luego de enfriado se separa el producto precipitado por fil-

15

20

tración a succión, se lava con agua y se seca. Se obtienen así 20,0 g (78% de la teoría) de anilida del ácido 4,5-dicloroimidazol-2-carboxílico, que luego de una recrystalización en acetonitrilo presenta un punto de fusión de 243⁰ C.

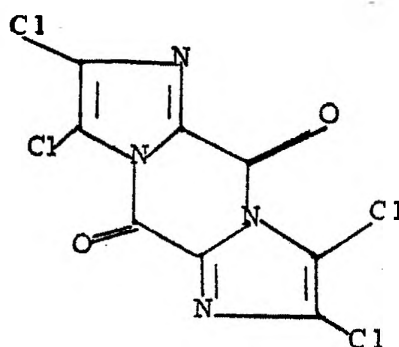
5 Ejemplo 32



10

En una solución de 218 g (1,0 mol) de 4,5-dicloro-2-diclorometilimidazol en unos 2 litros de tolueno anhidro se introduce cloruro de hidrógeno seco hasta que finalice la formación del precipitado (por lo menos 1 mol). Luego del enfriamiento (pues la adición de HCl es exotérmica), filtración a succión y secado, se obtienen 235 g (89% de la teoría) de 4,5-dicloro-2-triclorometilimidazol que tiene un punto de fusión de 210⁰ C, con descomposición.

15 Ejemplo 33



En una solución a ebullición de

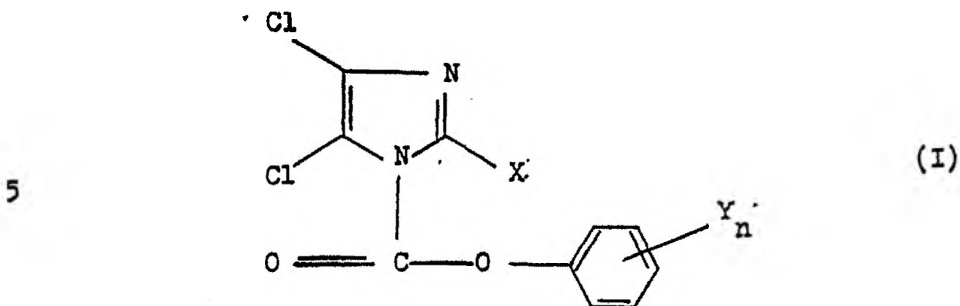
100 g (0,46 moles) de 4,5-dicloro-2-diclorometilen-imidazol en
1 litro de éter de petróleo con intervalo de fusión alrededor de
los 60°C se introducen de a gotas en unos 10 minutos 40 g (0,55
moles) de dimetilformamida, con lo cual se forma un precipitado.

5 Se deja enfriar y se decanta entonces el éter de petróleo, mezclán-
dose el precipitado con acetona. A continuación se filtra por suc-
ción y se lava con acetona hasta que ésta escurra con coloración ama-
rilla débil. Así se obtienen 41 g (55% de la teoría) de la cetena dímera
que tiene la fórmula arriba indicada, en forma de polvo castaño cla-
10 ro y con un punto de fusión mayor de 290°C.

15 Descrita suficientemente la na-
turaleza del invento, así como la manera de realizarse en
la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones
anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones
de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar ésteres arílicos de ácidos 4,5-dicloro-imidazol-1-carboxílicos, de fórmula:



en la cual X representa trifluorometilo, ciano así como los grupos $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OR}^1 \end{matrix}$ ó $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N} \begin{matrix} / \text{R}^2 \\ \backslash \text{R}^3 \end{matrix} \end{matrix}$ en los cuales R¹ significa

un resto alifático saturado o no saturado, que puede estar sustituido una o varias veces con halógeno, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono o alquilmercapto con 1 a 6 átomos de carbono; R² significa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alquenilo con hasta 8 átomos de carbono o el grupo formilo; R³ significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alquenilo o alquinilo, en cada caso con hasta 8 átomos de carbono, pudiendo estar sustituido cada uno de estos restos alquilo, alquenilo y alquinilo una o varias veces con alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, alquilmercapto con 1 a 4 átomos de carbono, con fenilo, furilo o tienilo eventualmente sustituidos con halógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, trifluorometilo y/o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono; además cicloalquilo con 5 a 7 átomos de carbono en el ciclo eventualmente sustituido con alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, o fenilo eventualmente sustituí

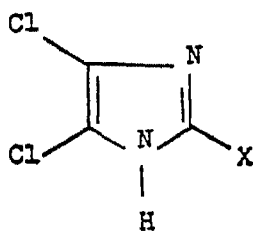
10

15

20

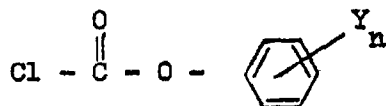
do con halógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi
con 1 a 4 átomos de carbono, alquilmercapto con 1 a 4 átomos
de carbono y/o trifluormetilo; y además R² y R³ conjuntamen-
te con el átomo de nitrógeno adyacente pueden representar
5 un resto heterocíclico de 5 a 7 miembros en el cual 1 a 3
miembros del ciclo pueden ser oxígeno, azufre o nitrógeno,
eventualmente sustituido; Y representa halógeno, alquilo con
1 a 6 átomos de carbono, trifluormetilo, alcoxi con 1 a 6
átomos de carbono, alquilmercapto con 1 a 6 átomos de carbono,
10 nitro, ciano o el grupo $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OR}^4 \end{matrix}$, en el cual R⁴ representa
alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, y n representa un número
entero de 0 a 5; caracterizado porque se hacen reaccionar
derivados de ácidos 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílicos, de
fórmula:

15



(II)

en la cual X tiene los significados indicados más arriba,
con ésteres arílicos del ácido clorofórmico, de fórmula:



(III)

20

en la cual Y y n tienen los significados indicados arriba,
eventualmente en presencia de un ligador de ácidos así como
eventualmente en presencia de un diluyente, pudiéndose em-
plear los compuestos de fórmula (II) también en forma de
sus sales alcalinas, alcalino-térreas o de amonio, a tempe-

raturas entre -25 y +100°C, preferiblemente -5 y +80°C.

2.- Procedimiento para preparar ésteres arílicos de ácidos 4,5-dicloro-imidazol-1-carboxílicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

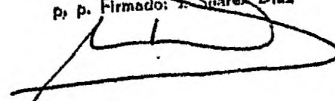
Esta memoria consta de 50 hojas escritas a máquina por una sola cara.

11 OCT. 1977

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ASEDO Y POMBO
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz



X